

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04372550
PHOSPHATE OPTICAL GLASS

PUB. NO.: 06 -016450 [JP 6016450 A]
PUBLISHED: January 25, 1994 (19940125)
INVENTOR(s): TATEWANA KAZUO
SATO KOICHI
APPLICANT(s): HOYA CORP [330074] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 04-170870 [JP 92170870]
FILED: June 29, 1992 (19920629)
INTL CLASS: [5] C03C-003/21; C03C-003/17
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 29.2
(PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment)
JOURNAL: Section: C, Section No. 1192, Vol. 18, No. 219, Pg. 164,
April 20, 1994 (19940420)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an optical glass which has low refractive index, high diffusion characteristic and resistance to loss of the transparency, and is stable and also excellent in the molding property.

CONSTITUTION: This phosphate optical glass is incorporated with, by wt., 40-55% P(sub 2)O(sub 5), 8-19% TiO(sub 2), 12-30% Na(sub 2)O, 0.5-12% K(sub 2)O, 0.5-10% SrO and 0.1-2% Al(sub 2)O(sub 3).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16450

(43) 公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/21

3/17

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-170870

(22) 出願日 平成4年(1992)6月29日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 立和名 一雄

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 佐藤 浩一

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 磷酸塩光学ガラス

(57) 【要約】

【目的】 低屈折率、高分散特性を有するとともに、耐失透性を有し、安定であり、かつ成形性に優れた光学ガラスを提供する。

【構成】 重量%で、

P₂O₅ 40~55%

TiO₂ 8~19%

Na₂O 12~30%

K₂O 0.5~12%

SrO 0.5~10%

Al₂O₃ 0.1~2%未満

を含むことを特徴とする磷酸塩光学ガラス。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

P₂O₅ 40~55%TiO₂ 8~19%Na₂O 12~30%K₂O 0.5~12%

SrO 0.5~10%

Al₂O₃ 0.1~2%未満

を含むことを特徴とする磷酸塩光学ガラス。

【請求項2】 請求項1記載の磷酸塩光学ガラスにおいて、更にB₂O₃、SiO₂、Li₂O、PbO、MgO、CaO、BaO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、La₂O₃、Y₂O₃、Bi₂O₃、As₂O₃およびSb₂O₃のうちの少なくとも1種を含み、これらの含量が重量%で、B₂O₃ 0~5%、SiO₂ 0~2%、Li₂O 0~5%、PbO 0~15%、MgO 0~5%、CaO 0~5%、BaO 0~5%、Nb₂O₅ 0~5%、Ta₂O₅ 0~5%、La₂O₃ 0~2%、Y₂O₃ 0~2%、Bi₂O₃ 0~5%、As₂O₃ 0~2%、Sb₂O₃ 0~2%であることを

特徴とする磷酸塩系光学ガラス。

【請求項3】 請求項1又は2記載の磷酸塩光学ガラスにおいて、屈折率 (nd) 1.58~1.65、アッペ数 (vd) 35~27の光学的特性を有することを特徴とする磷酸塩系光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磷酸塩光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の光学ガラスの中で、低屈折率高分散領域のガラスとしてはフリント系のSiO₂-R₂O-PbO系 (R₂Oはアルカリ金属酸化物である) のガラスが用いられてきた。

【0003】 しかし近年レンズ設計者より色収差を除去するために、異常分散性をもったガラス、つまり従来の屈折率 (nd) 1.55~1.65、アッペ数 (vd) 35~50のフリント系ガラスよりも、屈折率は1.55~1.65のままでさらに高分散特性 (vd≤35) を有するガラスの開発が求められている。

【0004】 特公昭46-3462号公報に示されているP₂O₅-TiO₂-Al₂O₃-アルカリ金属酸化物系のガラスや、特公昭62-41186号公報に示されているP₂O₅-TiO₂-WO₃-アルカリ金属酸化物系のガラスは、そのガラス形成酸化物成分であるP₂O₅が、前記のSiO₂-R₂O-PbO系のガラスにおけるガラス形成酸化物であるSiO₂に比べて高分散側に位置する成分のため、低屈折率で高分散特性を具備させることが可能である。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら特許公報に記載のガラスはいくつかの問題点がある。例えば特公昭46-3462号公報に記載のガラスにおいては、ガラス構造を安定にするためにAl₂O₃をガラス中に2~15%の範囲で含まれている。このAl₂O₃は低分散性を持った成分のためAl₂O₃が多いと十分に高分散とはなりにくい。また屈折率が1.65以下でアッペ数が33以下のレンズ設計者が色収差解消のために最も必要としている低屈折率、高分散特性をもった組成領域に関しては失透性が強いために不安定なガラスになるという欠点を有している。

【0006】 また、特公昭62-41186号公報に記載のガラスも失透性が強く、かつWO₃を1~12%含んでいるためガラスの粘性が低く、液相温度における粘性は5ポイズ以下となり、ガラスを成形することは困難であり、製造には適さないという欠点がある。

【0007】 本発明の目的は、低屈折率、高分散特性を有するとともに、耐失透性を有し、安定であり、かつ成形性に優れた光学ガラスを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明の光学ガラスは、重量%で、

P₂O₅ 40~55%TiO₂ 8~19%Na₂O 12~30%K₂O 0.5~12%

SrO 0.5~10%

Al₂O₃ 0.1~2%未満

を含むことを特徴とする磷酸塩光学ガラスである。

【0009】 本発明の一態様によれば、前記磷酸塩光学ガラスは、更にB₂O₃、SiO₂、Li₂O、PbO、MgO、CaO、BaO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、La₂O₃、Y₂O₃、Bi₂O₃、As₂O₃およびSb₂O₃のうちの少なくとも1種を含むことができ、これらの含量は重量%で、B₂O₃ 0~5%、SiO₂ 0~2%、Li₂O 0~5%、PbO 0~15%、MgO 0~5%、CaO 0~5%、BaO 0~5%、Nb₂O₅ 0~5%、Ta₂O₅ 0~5%、La₂O₃ 0~2%、Y₂O₃ 0~2%、Bi₂O₃ 0~5%、As₂O₃ 0~2%、Sb₂O₃ 0~2%である。

【0010】 先ず、本発明の磷酸塩光学ガラスにおける各成分およびその含量の限定理由を説明する。P₂O₅は磷酸塩ガラスにおいてガラス形成成分として欠かせない成分であり、磷酸塩ガラスは珪酸塩ガラスと比べて低い温度でガラスを溶融することができ、可視域の透過率が高いという特徴をもつ。また珪酸塩ガラスのガラス形成酸化物であるSiO₂に比べてP₂O₅は高分散側に位置する成分のため屈折率1.65以下、アッペ数35以下の光学特性を得るにはP₂O₅は少なくとも40%

は必要である。逆に55%を超えると失透性が強くなり、化学的耐久性も悪化するため、 P_2O_5 の含量は40~55%に限定される。好ましい P_2O_5 の含量は44~52%の範囲である。

【0011】 TiO_2 は目的とする高分散特性を得るために不可欠な成分であり、また耐久性を上げる効果のある成分である。 TiO_2 が8%未満であると目的とする高分散特性が得られなくなり、19%を超えると耐失透性が悪くなる。このため TiO_2 は8~19%に限定される。好ましい TiO_2 の含量は10~17%である。

【0012】アルカリ金属酸化物、特に Na_2O と K_2O は磷酸塩光学ガラスにおいて低屈折率を与え、ガラス化領域を広げ液相温度を下げるができる。またガラスの粘性を下げるので低温で溶解が可能となり、白金るつぼの侵食による着色をおさえることができる。そのため Na_2O 、 K_2O は本発明のガラスにおいて必須成分である。 Na_2O は12%未満では失透性が強く上記の効果が得られない。また30%を超えると、耐失透性、化学的耐久性が悪くなる。従って Na_2O の含量は12~30%に限定され、特に好ましくは18~28%である。 K_2O は0.5%未満では失透性が強く、12%を超えると耐失透性、化学的耐久性が悪くなる。従って K_2O の含量は0.5~12%に限定され、特に好ましくは1~10%である。また任意成分として Li_2O も0~5%の範囲で添加可能であるが、5%以上の添加は耐失透性を悪化させる。好ましい Li_2O の含量は0~3%である。

【0013】アルカリ土類金属酸化物である SrO は液相温度を下げガラスの安定性を増す効果が非常に大きい成分であるが、0.5%未満ではこの効果がなく10%を超えると目的とする高分散特性が得られなくなる。このため SrO の含量は0.5~10%に限定されるが、好ましくは1~7%である。その他のアルカリ土類金属酸化物の BaO 、 CaO 、 MgO も任意成分として添加可能であるが、それぞれ5%を超えると耐失透性が悪くなる。このため BaO 、 CaO 、 MgO の含量はそれぞれ0~5%に限定され、好ましくは0~3%である。

【0014】 Al_2O_3 は少量の添加により耐失透性の良化及び化学的耐久性の良化に効果があるが、0.1%未満では効果なく、2%以上では高分散特性が得られない。このため Al_2O_3 の含量は0.1~2%未満に限定される。

【0015】 B_2O_3 は耐失透性を損わずに少量添加により屈折率の調整をすることが可能であるが、5%を超えると、耐失透性、化学的耐久性が悪化するため0~5%に限定され、好ましくは0~3%である。 SiO_2 は任意成分として少量添加で成形温度域での粘性を高め安定性を上げる効果があるが、2%を超えると、目標とする高分散特性が得られないので0~2%に限定される。

【0016】任意成分である Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 は

ガラスの安定性を上げる効果が非常に大きな成分であるが、それぞれを5%を超えて添加すると、目標とする低屈折率、高分散特性が得られない。このため Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 の含量はそれぞれ0~5%に限定され、好ましくは0~3%である。

【0017】任意成分としての PbO 、 Bi_2O_3 の添加はガラスに高分散性を持たせることが可能となるが、 PbO の含量が15%を超え、 Bi_2O_3 の含量が5%を超えると、耐失透性が悪くなりガラスも着色しやすくなる。このため PbO の含量は0~15%、 Bi_2O_3 の含量は0~5%に限定される。 PbO は0~5%、 Bi_2O_3 は0~2%であるのが好ましい。

【0018】任意成分である La_2O_3 、 Y_2O_3 は耐失透性を損わずに少量添加により、屈折率の調整をすることが可能であるが、それぞれが2%を超えると、屈折率が上昇し、目標とする光学特性からはずれる。このためそれぞれの含量は0~2%に限定される。

【0019】任意成分である As_2O_3 、 Sb_2O_3 は消色剤および清澄剤として有効であるが2%を超える量の添加は耐失透性を悪くするので、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 の含量はそれぞれ0~2%に限定される。

【0020】本発明の磷酸塩光学ガラスを製造するための原料としては P_2O_5 は正磷酸(H_3PO_4)、メタリン酸塩、五酸化燐等、他の成分については炭酸塩、硝酸塩、酸化物等を適宜用いることが可能である。これらの原料を所望の割合に秤取し、混合して調合原料となし、これを1000~1200℃に加熱した溶解炉に投入し、熔融、清澄後、攪拌し、均一化してから鋳型に鋳込み、徐冷することにより、本発明の磷酸塩光学ガラスを得ることができる。

【0021】本発明の磷酸塩光学ガラスは、後記の実施例からも明らかなように、低屈折率で高分散特性を有し、例えば屈折率は1.55~1.65の範囲であり、アッペ数は35~27の範囲である。また液相温度(LT)を下げることができ、従来品よりも安定性に優れており、成形性にも優れている。

【0022】

【実施例】本発明の磷酸塩光学ガラスの調合組成(重量%)及び光学的性能を表1および表2に示す。実施例No. 1~No. 13に使用した原料は、 P_2O_5 の場合、 H_3PO_4 、 Al_2O_3 の場合 $Al(OH)_3$ 、 Na_2O の場合 Na_2CO_3 、 K_2O の場合 KNO_3 、 SrO の場合 $Sr(NO_3)_2$ であり、その他の成分の場合、表1および表2に示した酸化物をそのまま使用した。表1および表2の実施例No. 1~13に示したガラスは、定められた組成によって調合した後白金坩堝を用いて1000℃~1200℃で溶解し、30~40分保持した後金型に鋳込み徐冷することにより得ることができた。

【0023】表中の屈折率 n_d 、アッペ数 ν_d は徐冷降

(4)

特開平6-16450

5

6

温速度-30℃/hrにした場合の結果である。又液相温度は600℃~1100℃の温度勾配のついた失透試験炉に30分保持し、倍率80倍の顕微鏡により結晶の有無を観察した結果である。実施例No. 1~13の低屈折率、高分散磷酸塩ガラスの液相温度はすべて900

℃以下であり、いづれも大量生産可能な安定性を有することが明らかである。

【0024】

【表1】

表 1

実施例 No.	1	2	3	4	5	6
P_2O_5	48.7	47.9	47.7	48.8	48.3	47.7
TiO_2	15.7	14.4	15.7	14.4	14.4	15.7
Na_2O	25.7	22.8	25.7	24.8	24.8	25.7
K_2O	1.7	6.7	2.7	4.7	3.7	2.7
SrO	4.7	4.7	3.0	2.0	2.0	3.0
Al_2O_3	1.5	1.5	1.5	1.8	1.8	1.5
Nb_2O_5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
			BaO 1.7	CaO 2.0	Bi_2O_3 2.0	MgO 1.7
					PbO 1.0	
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
n_d	1.62118	1.61050	1.61978	1.60840	1.61705	1.61989
ν_d	30.57	31.58	30.74	32.48	31.16	31.18
液相温度	895	870	845	820	840	845

【表2】

表 2

実施例 No.	7	8	9	10	11	12	13
P ₂ O ₅	47.9	47.7	47.7	47.8	47.9	45.9	48.8
TiO ₂	14.4	15.7	15.7	14.4	13.4	10.4	14.4
Na ₂ O	22.8	25.7	25.7	25.4	24.8	19.7	22.8
K ₂ O	6.7	2.7	2.7	4.7	4.7	8.9	4.7
SiO ₂	4.7	4.7	4.2	4.0	1.0	1.0	1.0
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.5	1.5	1.2	0.5	1.8
Nb ₂ O ₅	2.0	2.0	2.0	—	1.0	3.0	2.0
	SiO ₂ 0.5	La ₂ O ₃ 0.5	Y ₂ O ₃ 0.5	Ta ₂ O ₅ 2.0	PbO 4.0	PbO 11.0	PbO 3.0
				Sb ₂ O ₃ 0.2	B ₂ O ₃ 2.0	As ₂ O ₃ 0.2	Li ₂ O 2.0
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
n _d	1.30990	1.61414	1.61910	1.60596	1.60679	1.61582	1.6212
ν _d	31.62	30.92	30.88	32.10	32.35	31.60	30.98
液相温度	890	820	810	820	815	795	820

特公昭46-3462号公報に記載の比較ガラス(a)

～(e)の屈折率、アッペ数、液相温度を測定した結果
を表3に示す。表3より、最も液相温度が低いガラス

(d)およびガラス(e)でも液相温度が968℃とか 40

なり高く実用的でないことがわかる。

[0025]

[表3]

表 3

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
P_2O_5	43.0	42.0	42.0	48.9	42.0
TiO_2	17.0	9.0	9.5	10.5	9.5
Na_2O	28.5	—	—	11.55	8.0
K_2O		22.0	20.0	14.55	20.0
Al_2O_3	6.5	8.0	8.0	8.0	8.0
Nb_2O_5	4.5	12.0	10.0	8.0	9.0
	WO_3 1.0	Ta_2O_5 5.0	WO_3 5.5	WO_3 3.5	WO_3 4.0
	SiO_2 1.0	SiO_2 2.0	ZnO 5.0		Bi_2O_3 1.5
	As_2O_3 0.5				
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
nd	1.6215	1.6145	1.6251	1.61129	1.61187
νd	31.8	34.3	33.1	33.6	33.7
液相温度	972	1056	1056	968	968

また特公昭62-41186号公報に記載の比較ガラス
(f)～(t)の屈折率、アッペ数、液相温度を測定し
た結果を表4および表5に示すが、これらも全般的に液
相温度は高く、一番低いガラス(i)でも886℃であ
った。しかも特公昭62-41186号公報記載の比較

ガラスは WO_3 を多く含んでいるため、ガラスの粘性も
かなり下がることになり、液相温度以上でのガラスの成
型は困難でいづれも実用的でないことが明らかである。

【0026】

【表4】

[0027]

表 4

	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)
P ₂ O ₅	47.9	50.15	45.45	50.0	45.85	52.35	45.11	51.1
Na ₂ O	21.7	28.8	13.8	22.6	20.75	24.05	20.41	27.85
K ₂ O	9.35	—	19.7	9.35	9.35	9.33	9.33	—
TiO ₂	13.0	13.0	13.0	10.0	16.0	12.97	13.47	13.0
WO ₃	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	1.10	11.48	7.85
K ₂ TiF ₆	—	—	—	—	—	—	—	—
As ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
n _d	1.60526	1.60381	1.60357	1.57971	1.62994	1.58331	1.61709	1.60483
ν _d	80.79	31.08	30.73	34.04	28.34	32.26	29.98	30.92
液相温度	894	1044	996	886	1039	998	1020	986

[表5]

(7)

特開平6-16450

11

12

表 5

	(n)	(o)	(p)	(q)	(r)	(s)	(t)
P ₂ O ₅	48.9	45.85	40.95	40.95	40.95	40.58	43.41
Na ₂ O	32.05	11.0	18.65	18.65	18.65	18.02	19.9
K ₂ O	—	22.10	9.35	9.35	9.35	7.93	8.34
TiO ₂	13.00	13.0	13.0	13.0	13.0	12.97	13.0
WO ₃	7.85	7.85	7.85	7.85	7.85	7.83	7.85
K ₂ TiF ₆	—	—	—	—	—	4.49	4.5
As ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	3.0
			BaO 10.0	ZnO 10.0	PbO 10.0	Ta ₂ O ₅ 7.98	
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
n _d	1.59707	1.59881	1.62691	1.62960	1.64834	1.64010	1.61754
ν _d	32.26	31.24	30.72	30.56	28.54	28.26	29.36
液相温度	998	1065	928	944	944	961	1014

【0028】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、低屈折率、高分散特性を有するとともに、耐失透性を有し、安

定であり、かつ成形性にすぐれた磷酸塩光学ガラスが得られた。